

JP 5346965A2 – Abstract

PURPOSE: To utilize spread sheet type data in a relational database, etc., as a database on a different kind of computer.

CONSTITUTION: Data in the data base 1 to be used are rewritten into a delimiter form input file 2. An item file 3 wherein the structure of the database 1 is described is generated and a database 7 is so structured as to have the same items with the item file 3. The input file 2 and item file 3 are read in, and conversion is performed so that the data can be read directly in a host computer 6 on the basis of the items, thereby generating an output file 6. The output file 5 is transferred to the host computer 6, which loads the file in the database 7.

⑯日本国特許庁

⑪ 特許出願公開
昭53-46965

⑤Int. Cl.² 識別記号
C 07 D 209/02 //
A 01 N 9/22

◎日本分類 庁内整理番号
16 E 33 7009-44
30 F 92 6516-49
30 F 372.21 7055-49

④公開 昭和53年(1978)4月27日

(全 6 首)

④ S-フタルイミドメチル-O, O-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフエートの製造方法

⑦發明者 大坪格
東京都江戸川区小松川1丁目10番地

◎特 願 昭51-121932

東京都江戸川区小松川 3丁目53

◎出願 昭51(1976)10月13日

卷八

②發明者 奈部川修吉

出願人 日本化粧工業株式会社

成田市加良部4丁目26番25号
高田正郎
東京都江戸川区小松川1丁目10番地
同

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

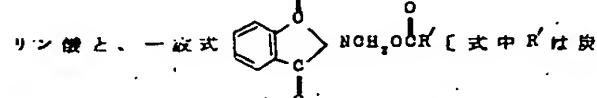
四
經
傳

人発明の名跡

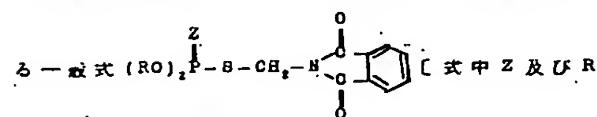
8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法

2. 許請求の範囲

(1) 一般式. $(RO)_2P-OR$ [式中 Z は 硫素原子又は 倍
黄原子. R は 碳数 1 ~ 3 の アルキル基を示す]
で表わされる 0.0 - ピエロセスキオウ (又はチオ)



第図1～4のアルキル基を示す)で表わされるN-アシルオキシメチルフタルイミドとを有機酸
中で酰成核の存在下で反応させることを試行とす



は上記と同じ意義を示す)で表わされるモノマー
ルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又は

テオノレスフェートの難症万病。

(2) 有機溶媒がハロゲン化脂防族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸又は酢酸エチル、ジオキサン等の一種又は二種以上である特許請求の範囲第1項記載の9-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジオレ又はチオノホスフェートの製造方法。

(3) 酸触媒の存在と共にアルコール又は低級脂肪族カルボン酸の存在下に反応させる軽油とする部分精済の範囲裏1塩配比のジーフタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスファートの製造方法。

(4) 噴射液が硫酸、リン酸、塩酸、塩化鉄等の
ルイス酸の一種又は2種以上である被評請求の範
囲又は第3項記載のヨーフタルイミドメチ
ル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフ
エートの製造方法。

(6) ヨーアシルオキシメチルタルイミドユモルに対して0.1~2.0モルの酸触媒を使用する特徴とする如許請求の範囲事項又は第3項記載の

8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルシチオ(又はデオ)ホスフエートの製造方法。

(6) ニーアシルオキシメチルフタルイミド 1 モル
に対して 1 ~ 3 倍モルのアルコール又は低級脂肪
族カルボン酸を使用する如許請求の範囲第 3 項記
載のジフタルイミドメチル - 0,0-ジアルキル
ジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

(7) ニーアシルオキシメチルフタルイミド 1 モルに対して 1 ~ 1.2 倍モルの 0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸を使用する場合請求の範囲第 1 項記載の S-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートの製造方法。

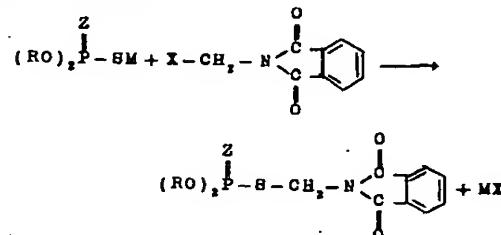
(8) 反応温度 0 ~ 80 ℃、反応時間 0.5 ~ 4 時間の範囲で反応させる特許請求の範囲第 1 項記載の
ジーフタルイミドメチル -0,0-ジアルキルジチ
オ (又はチオ) ホスフエートの製造方法。

3 発明の詳細を説明

本発明は殺虫剤として有用なヨーフタルイミドメチル-0,0-ジアルキル(又はチオ)ホスフエ

特開昭53-46965(2)
ーの製造方法に関するものである。その目的とするところは高純度の目的物を高収率でしかも工藝的に得るところにある。

従来 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートは米国特許
2,767,196 号明細書にも見られるように次式に
従つて製造されている。



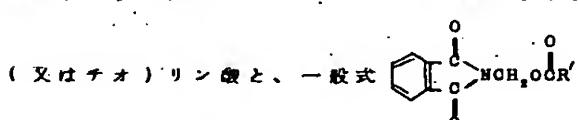
[式中 R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基。 Z は酸素原子又は硫黄原子、 M はアルカリ金属又は NH_4^+ 、 X は塩素原子又は臭素原子を示す]

しかしながら、この方法においては中間原料の
ヨーハロゲン化メチルフタルイミドは水浴媒中で
フタルイミドとペラホルムアルデヒド及び大過剰
の塩酸又はオキシ塩化リンより製造するのである。

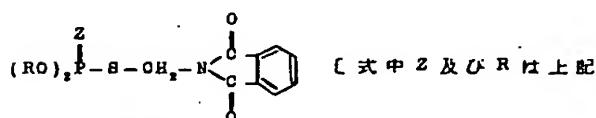
が収率が70~75%高濃度と低く延いては最終目的物の収率低下につながる。更にこの方法においては中間体洗浄、製品洗浄により多量の脱水が生じる欠点がある。

本発明者等は上記に鑑み、ヨーハロゲン化メチルフタルイミドを経由せずにヨーフタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフエートを製造する方法につき種々研究した結果本発明を完成したものである。

即ち本発明は一般式 R_2P-SR [式中 Z は酸素原子又は硫黄原子、 R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す] で表わされる 0.0 - ジアルキルジテオ

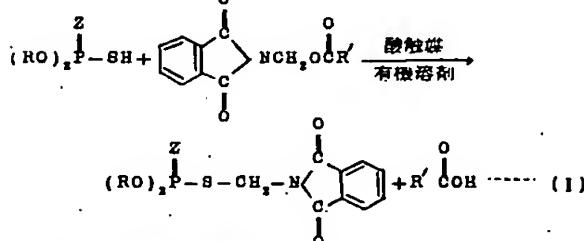


[式中 R' は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す] で
挙げられるヨードシルオキシメチルブタルイミド
とを有機溶媒中で酸触媒の存在下で反応させること
を如前とする一般式



と同じ巻数を示す]で表わされる 8-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジオ(又はテオ)ホスフエートの製造方法である。

本発明をみて置わせば次の如くなる。



[式中の定義は前記と同じである]

ここで原料の一つであるヨードシルオキシメチルフタルイミドはヨードキシメチルフタルイミドに対して大過剰の低級無水カルガソニ酸を反応させると、ヨードキシメチルフタルイミドに対して脱塩基剤の存在下にハロゲン化アシルを反応させていすればも真収率でヨリ高収率以上とほほ

定量的に得られるものである。この反応自体は新規なものではないが、従来方法の原料であるビーハロゲン化メチルフタルイミドのフタルイミドからの収率が70～75質量%程度と低いことを考慮すると本発明の方法は最終的にフタルイミドからの目的物の収率を飛躍的に向上するのである。

他方の原料である0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸は公知の方法例えはジチオリン酸については五二硫化物とアルコールから容易に合成できるものであり、その例としては0,0-ジメチルチオリン酸、0,0-ジメチルジチオリン酸、0,0-ジエチルチオリン酸、0,0-ジエチルジチオリン酸、0,0-ジノルマルプロビルチオリン酸、0,0-ジノルマルプロビルジチオリン酸、0,0-ジイソプロビルチオリン酸、0,0-ジイソプロピルジチオリン酸、0,0-ジノルマルブチルチオリン酸、0,0-ジノルマルブチルジチオリン酸、0,0-ジイソブチルチオリン酸、0,0-ジイソブチルジチオリン酸等を挙げることができる。

本発明に用いる有機溶媒としては原料及び目的

製品に対して不活性な通常の有機溶媒であればいずれも使用できる。例えば1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、メチルクロロホルム、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、モノクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、酢酸メチル酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル、ジオキサン等を挙げることができるのが特にハロゲン化脂肪族炭化水素が好適である。本発明においては(1)式からも明らかのように低級カルボン酸が副生するのでこれを促進するために触媒が不可欠である。かかる触媒としては硫酸、リン酸、堿礬、堿化亜鉛等のルイス酸の一種又は二種以上を用い試験液が好適である。触媒の添加量についてはその種類により一様ではないが、ヨーアシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して0.1～2.0倍モル好ましくは0.5倍モル前後を必要とする。0.1倍モル未満では脱低級カルボン酸が充分行われず目的物の収率低下につながり、あまり多量の使用は不経済である。

かりか、原料の分解に寄与したり、目的物の純度減少を惹起し好ましくない。

ここで興味あることとしては触媒単独でも充分(1)式は達成されるのであるが、この場合メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール又は酢酸、プロピオシテ、硝酸等の低級脂肪族カルボン酸を併存させるとより高純度の目的物が得られることである。その機構の詳細については明らかでないが触媒を加热することによる原料の分解反応の抑制によつて高純度の目的物が高収率で得られるものと考えられる。この場合の添加量については触媒との組合せ、アルコール又はカルボン酸の種類にもよるがヨーアシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して1～3倍モル必要である。その理由はあまり少量では触媒との併用効果がなく、逆に3倍モルより大量ではその量の割に純度向上の効果が期待できないからである。

本発明は以上の原料、有機溶媒、触媒等を用いて達成されるのであるが、その反応に際しては、

ヨーアシルオキシメチルフタルイミド1モルに対し理論量ないしはやや過剰具体的には1～1.2倍モルの0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸を使用し、特に原料、目的物の熱分解を防止するため0～80℃好ましくは0～40℃で0.5～6時間も反応を行えば充分である。この供給で反応が進行するといふことも本発明の大きな利点の一つであり、従来の反応が高熱加熱を必要としそのため原料並びに製品の熱分解は避けられなかつたのであるが、本発明では低熱で反応を行うためかかる熱分解は少ないのである。

反応終了後は、常法により、水層と油層を分離し、油層を中性となるまで洗浄し、溶媒を回収し、目的物を得る。

かくして本発明によれば、比較的低熱で反応を行つたため加熱がほとんど必要なく、原料、製品の熱分解あるいは副反応を防ぐことができ純度90質量%以上のものがヨーアシルオキシメチルフタルイミド基準で収率95質量%以上で得られる。また原料であるヨーアシルオキシメチルフタルイ

ミドも有機溶媒中で定量的に得られるため、そのまま本発明に使用でき原料の洗浄が必要でないのと雨水量を少くすることが可能となつた。

以下本発明を実施例にて具体的に説明する。

実施例1

N-(アセトキシメチル)-フタルイミド43.8gと0.0-ジメチルジチオリン酸3.0gと1,2-ジクロルエタン20mlに混合し、濃硫酸1.96gを徐々に滴下し、40°Cで150分反応させた。

反応終了後は水層を分離し、油層を2重酢酸水液化ナトリウム水溶液20mlで洗浄後、段階中性となるまで水洗し、1,2-ジクロルエタンを減圧回収し、白色乃至薄赤色の目的物N-フタルイミドメチル-0,0-ジメチルジチオホスフェート43.0gを得た。これはN-(アセトキシメチル)-フタルイミドからの収率で90%と市販品に相当し、ガスクロマトグラフィー内部標準法の分析による純度は92.0質量%であつた。

実施例2～14

N-アシルオキシメチルフタルイミド、0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)リン酸、有機溶媒、酸触媒、アルコール又は低級脂肪族カルボン酸、反応温度、時間等を種々変えて実施例1と同様にしてそれぞれのN-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ)ホスフェートを製造した。

結果は第1表の通りであつた。

第1表

| 実験 条件 及 び 結 果 番号 | 実験条件 | | | | | | | | | | 結果 | | | | | |
|------------------------------------|-----------------|----------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|-------------------|---------------|-------------|-------------|---|------------|----|
| | R' | 溶 剤 (ml) | 触 媒 (ml) | (RO) ₂ P-SH | 溶 媒 (ml) | 触 媒 (ml) | RCH又は RCOOH | 温 度 (°C) | 反 応 時間 (分) | 目的 物 性 質 | 收 率 (g) | 率 量 % | 纯 度 % | | | |
| 2 | CH ₃ | 4.06 | 12-ジ クロル エタノン | 20 | CH ₃ | 8 | 3.68 | 硫酸 | 102 | - | - | 15 40 | 120 120 | <chem>(CH3O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccccc1></chem> | 61 96 | 97 |
| 3 | CH ₃ | 4.38 | 12-ジ クロル エタノン | 20 | CH ₃ | 8 | 3.68 | 塩化亜鉛 | 27 | - | - | 45 | 240 | " | 58 91 | 90 |
| 4 | CH ₃ | 4.38 | 12-ジ クロル エタノン | 20 | CH ₃ | 8 | 4.10 | 硫酸 | 106 | - | - | 15 40 | 120 120 | <chem>(CH3O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccccc1></chem> | 7.0 100 | 92 |
| 5 | CH ₃ | 4.38 | 12-ジ クロル エタノン | 20 | CH ₃ | 8 | 3.68 | 硫酸 | 106 | 硫酸 | 0.6 | 15 37 | 120 120 | <chem>(CH3O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccccc1></chem> | 64 100 | 94 |
| 6 | CH ₃ | 4.38 | 12-ジ クロル エタノン | 20 | CH ₃ | 0 | 3.13 | 硫酸 | 106 | - | - | 40 | 180 | <chem>(CH3O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccccc1></chem> | 57 95 | 90 |
| 7 | CH ₃ | 4.38 | クロロ ホルム | 20 | n-C ₄ H ₉ | 0 | 3.96 | 硫酸 | 102 | メタル アソコ-ル | 0.6 | 40 | 180 | <chem>(n-C4H9O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccccc1></chem> | 67 95 | 94 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---------------------------------|-----|-------------------|----|---------------------------------|---|-----|------|-----|---------------|-----|----|-----|---|-----|----|----|
| 8 | CH ₃ | 438 | 四塩化 鉛 | 30 | 1-C ₄ H ₉ | 8 | 471 | 無機酸 | 106 | エタル TAC-1A | 09 | 60 | 120 | <chem>(1-C4H9O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> | 7.2 | 96 | 93 |
| 9 | CH ₃ | 438 | トマツ | 20 | n-C ₄ H ₉ | 8 | 581 | 塩化亜鉛 | 27 | - | - | 80 | 60 | <chem>(n-C4H9O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> | 7.5 | 93 | 92 |
| 10 | CH ₃ | 438 | メチル クロロ ホルム | 30 | 1-C ₄ H ₉ | 0 | 497 | 無機酸 | 102 | 酢酸 | 24 | 30 | 180 | <chem>(1-C4H9O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> | 7.5 | 97 | 95 |
| 11 | n-C ₄ H ₉ | 494 | ~ | 20 | OH ₂ | 8 | 348 | 塩化亜鉛 | 27 | - | - | 60 | 180 | <chem>(CH3O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> | 6.1 | 96 | 95 |
| 12 | 1-C ₄ H ₉ | 494 | シクロ ヘキサン | 20 | C ₂ H ₅ | 8 | 446 | 塩化亜鉛 | 27 | - | - | 70 | 120 | <chem>(C2H5O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> | 6.3 | 92 | 91 |
| 13 | n-C ₄ H ₉ | 522 | 酢酸 エチル | 20 | OH ₂ | 0 | 112 | 無機酸 | 106 | プロピオン 酸 | 206 | 40 | 120 | <chem>(CH3CO)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> | 6.9 | 98 | 97 |
| 14 | 1-C ₄ H ₉ | 522 | ジオキ サン | 30 | C ₂ H ₅ | 8 | 446 | 無機酸 | 102 | 硫酸 | 176 | 40 | 180 | <chem>(C2H5O)2P-S-CH2-N<C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> | 6.8 | 98 | 96 |

手続補正書(自発)

昭和51年11月15日

特許庁長官 片山石郎

1. 事件の提示

昭和51年特許第121932号

2. 発明の名称

「B-フタルイミドメチル-0,0-ジアル
キルジチオ(又はチオ)ホスフェートの
製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都江東区曳舟9丁目15番1号

名称 日本化學工業株式会社

代表者 朝 瑞 雄

4. 代 委 人

住所 京都府千代田区一番町15番地6

コープ野村一番町 309

〒102 電話 (264) 0308番

氏名 (5864) 井伊士 本 国 良 之

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の

詳細な説明の箇

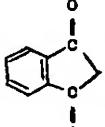
6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書第8頁第13行の「リン酸・塩酸」とあるを削除する。
- (3) 同書第13頁第1表の実験条件の項中「RCH又はRCOOH」とあるを「ROH又はRCOOH」と補正する。



(別紙)

『

- (1) 一般式 $(RO)_2P-Z$ -SH [式中Zは硫黄原子又は溴黄原子、Rは炭素数1~3のアルキル基を示す] でおわされる0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) リン酸と、一般式  [式中R'は炭素数1~6のアルキル基を示す] で表わされるヨー-アシルオキシメチルフタルイミドとを有機溶媒中で触媒の存在下で反応させることを特徴とする。

- びRは上記と同じ意義を示す] で表わされるヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。
- (2) 有機溶媒がハログン化脂肪族炭化水素、芳香

族炭化水素、ハログン化芳香族炭化水素、酢酸又は酢酸エステル、ジオキサン等の一極又は二極以上である特許請求の範囲第1項記載のヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。

(3) 塩触媒の存在と共にアルコール又は低級脂肪族カルボン酸の存在下に反応させる特許請求の範囲第1項記載のヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。

(4) 塩触媒が硫酸、塩化亜鉛等のルイス酸の一極又は2極以上である特許請求の範囲第1項又は第3項記載のヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。

(5) ヨー-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して0.1~2.0倍モルの塩触媒を使用する特許請求の範囲第1項又は第3項記載のヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。

- (6) ヨー-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して1~3倍モルのアルコール又は低級脂肪族カルボン酸を使用する特許請求の範囲第3項記載のヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。

- (7) ヨー-アシルオキシメチルフタルイミド1モルに対して1~1.2倍モルの0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) リン酸を使用する特許請求の範囲第1項記載のヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。

- (8) 反応温度0~80°C、反応時間0.5~4時間の範囲で反応させる特許請求の範囲第1項記載のヨー-フタルイミドメチル-0,0-ジアルキルジチオ(又はチオ) ホスフェートの製造方法。』